

ALUMINUM ELECTROLESS PLATING POWDER AND CONDUCTIVE FILLER AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP4354882
Publication date: 1992-12-09
Inventor(s): KAWAKAMI HIROSHI; others: 01
Applicant(s): NIPPON CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4354882
Application Number: JP19910155157 19910531
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/31; C23C18/30; C23C18/44; C23C18/50
EC Classification:
Equivalents: JP3028972B2

Abstract

PURPOSE: To provide the electroless plating powder formed by forming a metallic film on the surface of aluminum powder and the conductive filler consisting of this aluminum electroless plating powder as well as the process for efficient production of such materials.

CONSTITUTION: This powder is formed by depositing the fine metallic particles consisting of an electroless plating method in the form of a dense and substantial continuous film on the surface of the aluminum or aluminum alloy powder. The conductive filler consists of this powder. The process for production of these materials consist of a 1st stage (catalyzing and immobilizing) of capturing noble metal ions by the aluminum powder and reducing the ions to deposit the above-mentioned metal onto the powder surface and a 2nd stage (electroless plating stage) for subjecting the aq. suspension of the treated powder to an electroless plating reaction by preparing an electroless plating liquid of at least two liquids.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354882

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	18/31	A 8414-4K		
	18/30	8414-4K		
	18/44	8414-4K		
	18/50	8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-155157	(71) 出願人	000230593 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月31日	(72) 発明者	川上 浩 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
		(72) 発明者	田畑 達志 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
		(74) 代理人	弁理士 高畑 正也

(54) 【発明の名称】 アルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーとその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 アルミニウム系粉末の表面に金属皮膜を形成した無電解めっき粉末、該アルミニウム系無電解めっき粉末からなる導電性フィラー、およびこれら材料の効率的な製造方法を提供する。

【構成】 アルミニウム又はアルミニウム合金粉末の表面に、無電解めっき法による微細な金属粒子が濃密で実質的な連続被膜として沈着形成された粉末。該粉末からなる導電性フィラー。これら材料の製造方法は、アルミニウム系粉末に貴金属イオンを捕捉させたのち、還元して前記金属を粉末表面に担持させる第1工程（触媒化工程）、処理粉末の水性懸濁液に無電解めっき液を少なくとも2液にして無電解めっき反応をおこなう第2工程（無電解めっき工程）からなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はアルミニウム合金粉末の表面に、無電解めっき法による微細な金属粒子が濃密で実質的な連続被膜として沈着形成してなるアルミニウム系無電解めっき粉末。

【請求項2】 連続被膜が、異種金属の多層めっき被膜である請求項1記載のアルミニウム系無電解めっき粉末。

【請求項3】 連続被膜が、少なくとも50 μm の膜厚を有する請求項1記載のアルミニウム系無電解めっき粉末。

【請求項4】 請求項1記載のアルミニウム系無電解めっき粉末からなる導電性フィラー。

【請求項5】 アルミニウム又はアルミニウム合金粉末に貴金属イオンを捕捉させたのち、これを還元して前記金属を粉末表面に担持せしめる第1工程（触媒化処理）と、前工程で処理された粉末を分散させて水性懸濁体を調整し、これに無電解めっき構成液を少なくとも2液にして無電解めっき反応を行わせる第2工程（無電解めっき処理）とからなることを特徴とするアルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項6】 アルミニウム又はアルミニウム合金粉末が、実質的に球状、繊維状、中空状、板状、針状の如き特定形状又は不特定な粒子形状を有する請求項5記載のアルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項7】 アルミニウム又はアルミニウム合金粉末の表面をアミノ基置換オルガノシラン形カップリング剤又はノ及びアミン系硬化剤により硬化するエポキシ樹脂で処理し、貴金属捕捉能を付与する請求項5記載のアルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項8】 第1工程の触媒化処理を、無電解めっき反応で用いられる何れかの還元剤を適用して行なう請求項5記載のアルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項9】 第2工程における水性懸濁体を、無電解めっき液を構成する少なくとも1種を含有する水溶液で調整する請求項5記載のアルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム系粉末の表面に金属粒子を被着させた無電解めっき粉末、該アルミニウム系無電解めっき粉末からなる導電性フィラー、およびこれら材料を効率よく製造するための方法に関する。より詳しくは、芯材表面に濃密で実質的な連続性の無電解めっき皮膜を形成してなるアルミニウム系無電解めっき粉末およびその製造方法に係わり、さらに発展させて上記無

2

電解めっき粉末を顔料としてまたは合成樹脂や無機材料に導電性を付与し得る導電性フィラーとして提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にアルミニウムおよびその合金基材の表面に接着力の優れた金属被膜を生成させることは、アルミニウム表面の活性力の強さゆえにかなり困難である。このため通常、触媒付与処理に先立ってジンケート処理がおこなわれている。しかしながら、ジンケート処理は前処理工程が長く複雑であるばかりでなく、熟練を要する処理法であり、また合金の種類によっては適用できないものもある。この他に陽極酸化法等の処理もおこなわれているが一長一短があり、ジンケート処理法に勝るものではない。

【0003】 アルミニウム系粉末は上記基材に比較し表面積が異常に大きいため、ジンケート処理を含め従来のいかなる前処理法を施しても密着性の優れた金属皮膜を工業的規模で析出することはできない。また、無電解めっきする場合に、通常、予め調整されためっき液に被めっき基材を浸漬して予め推測により定められた時間反応させた後、反応を停止させる方法がとられている。基材が粉末である場合は一般の成型体に比べ著しく比表面積が大きいため、めっき反応速度が異常に速い。従って、めっき液のpHや各成分の変動も激しいのでpHの調節や各成分の補給によりめっき液を安定に保持することは極めて困難であるのみならず、めっき速度や析出する金属組成も安定しない。そのうえ、反応が進むにつれて蓄積する反応副生成物の影響により、めっき液は自己分析を起こし易くなる。自己分解により生成する微細な金属粒子は粉末表面へ吸着し、密着性の悪い粗雑なめっき皮膜を析出する。

【0004】 更に、粉末をめっきする場合に問題になるのは、凝集した二次粒子にめっきが掛かると、その使用に際して二次粒子が壊れて未被覆面の露出による被覆の欠陥が現れる。従って、粉末をめっきする場合には可能な限り二次粒子の少ない状態になるように良く分散したものにめっき被膜を施すことが最も重要な事項となるが、従来の方法では全く期待できないものであった。

【0005】 このように粉末をめっきするに際して生じる上記の事実を鑑み、本発明者は、予め粉末を水中によく分散させた水性懸濁体にし、これに無電解めっき液を添加することによりめっき皮膜を付与させる方法を開発し、既に特開昭60-59070号公報、特開昭60-16779号公報、特開昭60-177182号公報、特開昭60-177183号公報として提案した。この他に有機質芯材に無電解めっきする方法において、予備処理として貴金属捕捉性表面処理剤で貴金属イオンを担持させたのち無電解めっきを施すことにより摩擦下の抵抗性に優れた金属皮膜を形成させる技術も開発した（特開昭61-64882号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の開発技術は、予め建浴しためっき液にめっき材料である粉末を投入して行なう従来の無電解めっき方法に比べて著しく改良され、品質の向上が認められたが、なお、アルミニウム系粉末の場合、要求性能を十分に満足する金属被膜を得ることはできない。周知のように無電解めっきをするには、その予備処理として被めっき材料表面を塩化パラジウム等を用いて処理し金属パラジウムを触媒核として担持せしめることが必要であるが、アルミニウム基材の場合には、苛性ソーダ水溶液による酸化膜の除去、硝酸またはフッ酸-硝酸混液による調整、ジンケート処理を経て塩化第一錫及び塩化パラジウムの溶液を順次又は同時に処理した後めっき処理を行なう方法が採られている。しかしながら、この方法は前記したように処理工程が長く複雑であり、限られたアルミニウム合金にしか適用できない。特に異常に表面積が大きいアルミニウム系粉末に対する強アルカリ、強酸性のジンケート処理は、反応が強すぎて溶解が激しく利用することは困難である。

【0007】また、アルミニウム粉末に直接錫パラジウム処理を施し、引きつづき無電解めっきをおこなっても金属被膜は形成させるが、めっき金属粉末の皮膜は極めて不均質であって、連続皮膜は形成されず、連続皮膜を形成するにはかなりの膜厚が要求されることが実験的に確かめられている。しかも、その皮膜は摩擦下の抵抗性が弱い上に、めっき金属粒子が粗となり、瘤状の表面を形成している。この理由は、めっき反応の律速となるパラジウム触媒核が粉体表面に不均質に形成され、この核上に金属が形成され、島状に成長するためと考えられる。このような被覆状態は、前述した特開昭61-64882号の方法によりかなりの改善が図られているものの、基本的には同様の傾向が現出する。

【0008】次に、金属被覆粉体を導電性フィラーとして利用する場合、第一に掲げられる優位性に比重の軽さがある。ところが、金属の皮膜が仮に100 μ 以上でなければならないとすると、実用可能な金属被覆粉体の粒径は1 μ m以上となる。例えば、比重2.7の各種粒径のアルミニウム系粉末に比重8.6の金属を100 μ 被覆した場合の金属化率(金属/製品重量比)と比重の関係を示すと表1のようになる。

【0009】

【表1】

粉末粒径 (μ m)	金属化率 (%)	金属/基材 (重量比)	比 重
50	3.7	0.038	2.92
10	16.3	0.195	3.66
5	28.5	0.399	4.38
1	69.9	2.322	6.82
0.5	84.7	5.536	7.70

【0010】本発明は、従来の欠点である不均質なめっき皮膜を改善してより均質で強固な密着性と被覆力を有するアルミニウム系無電解めっき粉末およびその製造技術を目的として、鋭意研究を重ねた結果開発に成功したものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明により提供されるアルミニウム系無電解めっき粉末はアルミニウム又はアルミニウム合金粉末の表面に、無電解めっき法による微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として沈積形成されてなることを材質的特徴とする。

【0012】また、本発明の導電性フィラーは上記の無電解めっき粉末から構成されるもので、合成樹脂やゴム等に導電性を付与するために利用される。

【0013】更に上記のアルミニウム系無電解めっき粉末並びに導電性フィラーを製造するための本発明の方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金粉末を金属イオンを捕捉させたのち、これを還元して前記金属を粉末表面に担持せしめる第1工程(触媒化処理)と、前工程で処理された芯材粉末を分散させて水性懸濁体を調整し、これに無電解めっき構成液を少なくとも2液にして無電解めっき反応を行わせる第2工程(無電解めっき処理)とからなることを構成上の特徴とするものである。

【0014】以下、本発明について詳述する。まず、本発明に係わる無電解めっき粉末は、前記のようにアルミニウム粉末の表面に無電解めっき法による金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として沈積被覆されていることを特徴とする。ここに、濃密というのは、均質で微細な金属粒子が緻密な状態にあることであって、被膜形成に寄与しない遊離した金属粒子の付着や、金属粒子が瘤状に形成されていない状態を指す。また、実質的な連続皮膜とは、粉末の表面に濃密な状態で一様に覆われて芯材の表面が殆ど露出していない状態をいう。このような沈積被覆の状態にあるか否かは、通常の顕微鏡又は電子顕微鏡の観察によって、視覚的に捕らえることができる。

【0015】本発明に係わるアルミニウム系無電解め

き粉末は濃密で実質的な連続皮膜として被覆されているのに比べ、従来法によるめっきアルミニウムは、金属粒子が粗くかつ不均質で、いずれも瘤状粒子が存在しているのみならず、芯材の露出面が認められて濃密で実質的な連続皮膜でないことが判る。

【0016】このように本発明に係わるアルミニウム系無電解めっき粉末は被覆力が強固であるため、使用における摩擦下の抵抗性が従来のめっき粉末に比べ著しく大きい。このことは、芯材の形状や金属の種類あるいは使用目的によって一様ではないものの、めっき皮膜は可及的に薄層でありうることを意味する。多くの場合、膜厚は少なくとも50 μm が有利である。

【0017】本発明に係わるアルミニウム系無電解めっき粉末は、通常は同種金属の単層めっき品であるが、所望により2種以上の異種金属による多層めっき品とすることもできる。また、微細なめっき金属粒子は、その種類やめっき方法によって結晶質又は非結晶質のいずれであってもよい。更に、同様の理由から、このめっき金属は磁性又は非磁性を示すもので有り得る。なお、適用できるめっき金属としては、Ni、Cu、Co、Ag、Au、またはPdが挙げられるが、経済的な面からNiが最も代表的な物質である。ZnやMnは単独では適用できないが、合金として適用可能である。

【0018】本発明のアルミニウム系無電解めっき粉末は、ゴム、合成樹脂等の導電性フィラーとして有用であるが、触媒や顔料その他装飾品としても利用することができる。また、顔料や装飾品として利用する場合、本発明に係わるアルミニウム系無電解めっき粉末を所望の温度で加熱処理すると、緑、青、紺、赤、黄または紫色の美麗な着色金属光沢を呈した粉末が得られるのでその適応性を一層拡大させることができる。

【0019】次に本発明に係わる無電解めっき粉末の製造方法につき説明する。アルミニウム又はアルミニウム合金粉末の形状は特に限定するものではなく、鱗片状、球状、繊維状、中空状のような芯材の物性に起因する特定または不特定の粒子形状であってもよい。

【0020】これらアルミニウム系粉末は、まず、貴金属イオンの捕捉能を有する表面処理剤で処理される。この処理法は、特開昭61-64882号公報記載の方法に従って行うことができる。特に本発明では、アミノ基置換オルガノシラン系カップリング剤、またはアミン系硬化剤により硬化するエポキシ樹脂で処理した粉末が適用される。また、上記において貴金属イオンとは、Au、Ag、Pd、Cuがあるが、PdまたはAgのイオンが特に好適である。

【0021】第1工程（触媒化処理）貴金属イオンの捕捉能を有する表面処理剤を溶解した水又は有機溶媒にアルミニウム系粉末を投入し、充分に攪拌して分散させたのち、分離し乾燥する。用いる表面処理剤の量は、アルミニウム系粉末の粒径、形状によって一様ではないが、

多くの場合、粉末の比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 当たり0.3～100mgが適当である。0.3mg以下の場合には表面の均一な改質効果を与えるに不充分であり、100mg以上では改質効果はあるものの経済的ではない。乾燥は一般の加熱乾燥で充分であり、100～110℃にて充分に乾燥する。

【0022】次に表面改質した粉末を塩化パラジウムまたは硝酸銀の希薄な酸性水溶液に分散させて貴金属イオンを捕捉させる。この場合、該溶液濃度は0.05～0.5g/lの範囲が好ましい。このような予備処理は、パラジウム塩について公知であり、通常は、次いで無電解めっき処理を行なうが、本発明では粉末表面に捕捉した貴金属を該めっき薬液で用いる還元剤により還元させることが重要な操作となる。この還元処理は、捕捉処理後の濾別につづく水洗処理後に行ってもよいが、次のめっき工程で調整した水性懸濁体内でめっき処理に先立って行うこともできる。

【0023】還元剤の添加量は粉末の比表面積により異なるので一様ではないが、懸濁体に対して0.01～10g/lが適当である。この場合、錯化剤が存在している方が好ましいが、必ずしも不可欠なものではない。また、温度は常温または加温のいずれでもよく特に限定されるものではない。

【0024】このように本発明では、従来のように、塩化第一錫—塩化パラジウム処理による触媒核の形成と異なり、全面均一で原子状の触媒核が形成されるため、これが次の無電解めっき工程の作用と相俟って強固な連続性めっき皮膜を形成することができる。

【0025】第2工程（無電解めっき処理）この工程で重要なことは、無電解めっきするに当たり、凝集のない粉末の水性懸濁体を調整することである。凝集した粉末に施されためっき皮膜は、摩擦下の使用にあたり未被覆面が露出することがあるので、これを避けるため粉末を充分に分散させておくことが望ましい。なお、同様の理由で、前工程でも充分な分散処理を行うことが望ましい。

【0026】水性懸濁体の分散性はアルミニウム系粉末の物性によって異なるので、分散方法は適宜所望の手段、例えば、通常の攪拌から高速攪拌、あるいはコロイドミルまたはホモジナイザーの如き剪断分散装置を用い、芯材のアグロメレートをしできるだけ除去した一次粒子に近い分散状態の懸濁体を調整することが望ましい。なお、粉末を分散させるに際し、例えば、界面活性剤等の分散剤を上記したように必要に応じて用いることができる。懸濁体の濃度は、特に限定する理由はないが、スラリー濃度が低いと、生産性が低下するので経済的ではなく、また、逆に濃度が高くなると粉末の分散性が悪くなるので粉末の物性に適宜所望のスラリー濃度に設定すればよく、多くの場合5～500g/lの範囲にある。また、この懸濁体中の粉末をめっきするに当たり、めっきが効果的に実施されるべく懸濁体の温度をめっき可能温

度、多くの場合、常温以上にあらかじめ加温しておくことが望ましい。

【0027】水性懸濁体の調製は水のみ分散媒でも差し支えないが、一般には無電解めっき液を構成する成分の少なくとも1種を含有する水溶液、特に錯化剤の水溶液で調製することが望ましい。

【0028】上記において、無電解めっき液を構成する成分の少なくとも1種とは、錯化剤、酸またはアルカリ剤、界面活性剤を主として指し、必要があればめっき老化液を用いることができる。また、錯化剤というのはめっき金属イオンに対し錯化作用のある化合物であり、例えばクエン酸、ヒドロキシ酢酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸またはそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩等のカルボン酸（塩）、グリシン等のアミノ酸、エチレンジアミン、アルキルアミン等のアミン類、その他のアンモニウム塩、EDTAおよびその塩、ピロリン酸（塩）等のリン酸塩類等が挙げられ、それらは1種または2種以上であってもよい。錯化剤の懸濁体における含有量は、1～100g/l、望ましくは5～50g/lの範囲がよい。また、懸濁体のpHはめっきする被覆金属、及び用いる還元剤の種類によって異なる。それらの一例を表2に示す。

【0029】

【表2】

被覆金属	還元剤	適正範囲(pH)
ニッケル	次亜リン酸ソーダ	4～10
"	ヒドラジン	9～13
"	ホウ水素化合物	7～14
銅	ホルマリン	8～12
金	ホウ水素化合物	7～14
銀	"	"

【0030】このようにして調製した芯材の水性懸濁体*

金属塩	還元剤	配合比(モル比)
ニッケル	次亜リン酸ソーダ	1:2～3
"	水素化ほう素アルカリ	1:1.5～2.5
"	ヒドラジン	1:3～5
銅	ホルマリン	"
金	水素化ほう素アルカリ	1:1.1～1.5
銀	"	"

【0034】薬剤濃度は各薬剤の飽和濃度まででよく特に限定しないが、薄い場合は経済的ではないので下限は実用上から自ずと限定される。薬剤溶液の添加速度は前記したようにめっき液中の金属イオン及び還元剤濃度が0に近い状態に保持するように定める必要がある。な

*に、無電解めっき反応を行わせるために、あらかじめ調製されためっき液を添加する。この場合、該懸濁体に無電解めっき構成液を少なくとも2液にしてそれぞれ個別かつ同時に添加してめっき反応を行わせる必要がある。また、めっき液は、水性懸濁体に入る間もなく反応し液中の金属イオン及び還元剤が0に近い濃度に保持されるように添加速度を調節することが肝要である。

【0031】適用できる金属塩としては、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケルの如きニッケル塩、硫酸銅、硝酸銅の如き銅塩、硫酸コバルト塩化コバルトの如きコバルト塩、硝酸銀、シアン化銀の如き銀塩、シアン化金、塩化金酸の如き金塩、塩化パラジウムの如きパラジウム塩がある。また、必要に応じ亜鉛、マンガン等の可溶性塩も合金成分として用いることができ、さらに、これらの1種または2種以上であってもよい。

【0032】還元剤としては、例えば、次亜リン酸ソーダ、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素カリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルマリン、糖類またはロッシェル塩等が用いられる。その他の薬剤としては、上記した錯化剤、pH調節剤、pH緩衝剤あるいは必要に応じて光沢剤、界面活性剤が用いられる。金属塩と還元剤の添加すべき配合割合は、それらの組み合わせにより異なるため一様ではないが、多くの場合それらの組み合わせと適正な配合割合は概ね表3のような関係にあることが望ましい。

【0033】

【表3】

お、当然のことながら必要に応じて攪拌、超音波分散処理などを与えておくことが望ましく、また、温度も制御できるように設定しておくことが望ましい。

【0035】無電解めっき液は、水性懸濁体に添加してその容量の大小に応じて希釈されるために、通常のめっ

き液に被めっき基材を浸漬処理してめっき操作を行うのと異なり、通常のめっき液濃度よりも濃い状態で使用することができる。めっき液を添加することにより速やかにめっき反応は始まるが、各薬剤が適正な割合で添加されれば添加した金属塩は全て還元され、芯材表面に析出するので、添加量に応じてめっき皮膜の膜厚を任意に調節することができる。

【0036】このようにして得た金属被覆粉体は、さらにその上に異種金属を幾層にも被覆することができる。この場合、上記のめっき反応終了後、異種金属めっき液を同様の操作で添加するか、または反応液を一度濾別して、新たな懸濁液を調製し改めて異種金属めっき液を添加することにより遂行される。めっき液の添加終了後、水素ガスの発生が認められなくなつてから、なお暫時攪拌を続け、反応操作を終了する。次いで常法により分離、洗浄及び乾燥する。

【0037】

【作用】本発明に係わるアルミニウム系無電解めっき粉末は、微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として極めて均質かつ強固に沈積形成されている。したがって、合成樹脂やゴム等に混練連しても剥離するなどの現象を生じることはなく、良好な導電性能を付与する事ができるから、そのまま導電性フィラーとして有用可能である。

【0038】また、本発明の製造方法によれば、芯材粉末の表面に捕捉された貴金属キレートが還元されて触媒核が形成され、これが無電解めっき反応の作用と相俟つて上記のような著しく良質の無電解めっき粉末を再現性よく製造することが可能となる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例1～10

弱アルカリ脱脂剤溶液で脱脂し水洗した平均粒径 $15\mu\text{m}$ の球状アルミニウム粉末100gをアミノシランカップリング剤(チッソ株式会社製、商品名S-330)0.2g/l水溶液2000mlに投入して約30分間攪拌により充分に分散させた後、濾過分離し、次いで 105°C で乾燥してキレート能を有する表面処理を施した。次いで、0.1g/lの塩化パラジウム及び0.1g/lの塩酸からなる触媒化液2000mlに該粉末を投入し同様に分散させて10分間攪拌後、濾過、リバルブ水洗及び濾過して粉末表面にパラジウムイオンを付与させた。

【0040】このアルミニウム粉末をそれぞれ表4に示す各錯化剤溶液1000mlに投入して充分に分散処理を施し、温度 70°C に保持した水性懸濁体を調製した後、次亜リン酸ソーダ粉末を各懸濁体に3g投入して攪拌溶解させた。添加間もなく水素ガスが発生し始めるが発泡が終了したところで触媒化処理を完結させた。引き続き、表5に示す無電解めっき液をa液およびb液に分けて夫々128mlを10ml/分の添加速度で攪拌しながら各懸濁体に

同時に添加した。

【0041】めっき液の全量を添加後、水素ガスの発生が停止するまで 70°C に保持しながら暫時攪拌を続けた。次いで、濾過、リバルブ水洗、濾過及び乾燥し各ニッケルめっき被覆のアルミニウム粉末を得た。なお、めっき反応後の濾液はいずれも無色透明であるところから、添加しためっき液は全て反応してアルミニウム表面に析出し、非常に効果的に処理し得た事が判明した。

【0042】得られためっきアルミニウム粉末を顕微鏡でその表面を観察したところ、いずれも微細な金属粒子による均一かつ平滑な面を有しており、このことから、濃密で実質的に連続皮膜として沈積被覆していることが確認された。

【0043】

【表4】

実施例	錯化剤の種類	濃度(g/l)	pH
1	クエン酸	5	7
2	酒石酸	10	7
3	グルコン酸	"	8
4	乳酸	"	5
5	リンゴ酸	"	6
6	エチレンジアミン	5	7
7	塩化アンモニウム	10	7
8	EDTA	20	9
9	ピロリン酸ソーダ	40	9
10	グリシン	20	8

30 【0044】

【表5】

	薬 剤 名	濃度(g/l)	モル比
a液	硫酸ニッケル	224	1
b液	次亜リン酸ソーダ	226	2.5
	苛性ソーダ	119	3.5

【0045】実施例11

弱アルカリ脱脂剤水溶液で脱脂し、水洗した平均粒径 $25\mu\text{m}$ のフレーク状アルミニウム粉末100gと2g/lエポキシ樹脂(セメダイン株式会社製、商品名:セメダイン1500)および2g/lのエタノール溶液50mlをニーダーを用いて混練し、 80°C で乾燥して表面処理を施した。次いで、0.1g/lの硝酸銀からなる触媒化液1000mlに該粉末を投入して15分間攪拌分散させた後、濾過、リバルブ水洗および濾過して粉末表面に銀イオンを付与させた。該粉末をEDTA-3Naの50g/l水溶液1000mlに投入し、攪拌して充分に分散させ、温度を 50°C に加温して水性懸濁体を調製した後、水素化ほう素ナトリウム粉末0.5gを

水性懸濁体に投入し攪拌溶解させた。添加後間もなく水素ガスが発生し始めるが、しばらくして発泡が終了した時点で触媒化処理を完結させた。

【0046】次に、196.5g/lの硫酸銅水溶液、202.5g/lのホルマリン水溶液、157.4g/lの苛性ソーダ水溶液64mlを夫々個別に3ml/分の添加速度で攪拌下の上記懸濁体に添加した。めっき液の全量を添加後、反応が終了するまで約15分間同温度に保持しながら攪拌を続けた。以下、常法により、先の実施例と同様の操作を経て無電解銅めっきアルミニウム粉末を得た。めっき反応終了後の濾過液は無色透明であり、また、めっき粉末は微細な銅金属粒子による濃密で実質的な連続皮膜として沈積されためっき製品である事が認められた。

【0047】実施例12～19

平均粒径6 μ mの球状アルミニウム粉末100gを実施例1と同様にして触媒化処理を行った。次に、5g/l 酒石酸ソーダ水溶液1000mlに投入して分散させ温度を80℃に加温した。次亜リン酸ソーダ粉末5gを添加溶解させ、水素ガス発生に伴う発泡現象が終了したところで、触媒処理を完結させた。次いで、224g/l硫酸ニッケル(a液)および226g/l次亜リン酸ソーダと85g/l 苛性ソーダとの混合液(b液)の各液を表6に示す量に設定して各液共に10ml/分の添加速度で、十分に分散して調製された水性懸濁体中へ攪拌下で添加した。

【0048】全量添加後、水素の発生が停止するまで80℃に保持しながら攪拌を続けた。ついで常法により回収作業を行い、夫々表6に示す各添加量の異なるニッケル被覆めっきアルミニウム粉末を得た。得られためっき品は、いずれも微細なニッケル粒子による濃密で実質的な連続皮膜として沈積したものであった。

【0049】表6にめっき品の金属化率を化学分析により測定したものとめっき液添加量から求めた計算値を比較のために示した。表6から、添加した金属イオンがほぼ全量基材表面に析出していることが判る。

【0050】

【表6】

実施例	金属化率(金属量/めっき粉末) wt%		めっき液添加量(ml)
	計算値	実測値	
12	10	9.9	222
13	20	19.9	500
14	30	29.9	857
15	40	39.9	1333
16	50	49.9	2000
17	60	59.8	3000
18	70	69.8	4666
19	80	79.7	8000

【0051】実施例20

実施例15と同様の芯材に同様の方法でニッケルめっきを施した。次いで、濾過、リバルブ水洗、および濾過した後、50g/EDTA-4Na水溶液1000mlに濾過ケーキを投入して攪拌下でよく分散し、温度を65℃に加温して水性懸濁体を再び調製した。次いで、14.63g/lシアン化金カリ水溶液および2.30g/l 水素化ホウ素ナトリウムと2.18g/l 苛性ソーダの混合水溶液各877mlを夫々20ml/分の添加速度で攪拌下の上記懸濁体に添加した。全量添加後、15分間65℃を保持しながら攪拌を続けた。次いで、常法により濾過、リバルブ水洗、濾過を行った後、乾燥してめっき粉末を得た。得られためっき粉末は濃密で実質的な連続皮膜として沈積被覆されたニッケル-金の二層めっき粉末であった。

【0052】比較例1

弱アルカリ脱脂剤水溶液で脱脂し、水洗して表面を清浄にした平均粒径15 μ mの球状アルミニウム粉末100gを常法にしたがってジンケート処理(苛性ソーダ水溶液処理、硝酸処理、ジンケート処理)を試みた。しかし、始めの苛性ソーダ水溶液処理においてアルミニウム粉末の溶解が激しいため以後の処理を中止した。

【0053】比較例2

弱アルカリ脱脂剤水溶液で脱脂し、水洗して表面を清浄にした平均粒径25 μ mのフレーク状アルミニウム粉末をジンケート処理を施さず、塩化第一銅5g/l および塩酸1ml/lからなる水溶液2000mlに投入し攪拌下でよく分散させて15分間感受性処理を行った。次いで、水洗後、塩化パラジウム0.1g/lおよび塩酸0.1g/lからなる溶液2000mlに投入し攪拌下でよく分散させ5分間活性化処理を行い、アルミニウム表面に触媒核を形成させた。次いで、実施例11と同様の方法で無電解銅めっきを施した。得られためっき粉末は、粗く密着性の悪い不連続の皮膜で覆われていた。

【0054】比較例3

弱アルカリ脱脂剤水溶液で脱脂し、水洗して表面を清浄

にした平均粒径 $15\mu\text{m}$ の球状アルミニウム粉末を実施例1同様の方法で触媒化処理を行った。次いで、硫酸ニッケル 25g/l 、次亜リン酸ソーダ 25g/l 、クエン酸ナトリウム 25g/l 、酢酸ナトリウム 10g/l および酢酸鉛 0.001g/l からなる $\text{pH}4.5$ のめっき液 10l を 80°C に加熱し、この浴に先の触媒処理を施したアルミニウム粉末を投入し、攪拌分散させた。なお、反応中溶液の pH は自動調節装置を用い 10g/l 苛性ソーダ水溶液の添加により始めの pH に保持させた。また、途中反応が停止したら、 200g/l 次亜リン酸ソーダ水溶液を少量ずつ添加し、次亜リン酸ソーダを添加しても発泡しなくなるまで反応を継続させた。次いで、濾過、リバルブ水洗、濾過、乾燥してニッ*

*ケルめっきアルミニウム粉末を得た。得られためっき粉末は密着性は優れているが、析出金属粒子は粗く、瘤状の突起物のあるめっき皮膜で覆われていた。なお、めっき終了後の濾過液は、明らかに未反応のニッケルイオンの存在を示す、青色を呈していた。

【0055】ニッケル皮膜の測定

実施例および比較例で得たニッケルめっき粉末を硝酸水溶液(1+1)に投入して皮膜を溶解した後、定量分析して被覆中のニッケルおよびりんを測定した。結果を表10-7に示した。

【0056】

【表7】

	Ni (Ni/Ni+芯材) (wt%)	P (P/Ni+P) (wt%)	計算膜厚 (μm)	反応効率 (%)
実施例1	5.9	3.1	0.5	98
2	6.0	2.8	0.05	100
3	6.0	2.7	0.05	100
4	5.9	3.0	0.05	98
5	5.9	3.0	0.05	98
6	5.9	3.2	0.05	98
7	6.0	2.7	0.05	100
8	5.9	3.0	0.05	98
9	6.0	2.9	0.05	100
10	6.0	2.8	0.05	100
12	9.9	2.8	0.03	99
13	20.0	2.8	0.08	100
14	30.0	2.8	0.13	100
15	40.0	2.8	0.20	100
16	50.0	2.8	0.29	100
17	60.0	2.8	0.41	100
18	70.0	2.8	0.60	100
19	80.0	2.8	0.93	100
比較例3	30.3	10.2	0.33	78

注：反応効率とは添加した金属イオンに対する皮膜として還元析出した金属の比率を意味する。

【表8】

【0057】導電性の測定

40

ポリプロピレン 21.5g (三菱油化株式会社製、MA-4、Pホモポリマー)とニッケルめっきアルミニウム粉末試料 28.5g をBRABENDER PRASTOGRAPHを用いて、温度 220°C 、 30R.P.M の条件で5分間混練したのち取り出し、次いで熱ロールで板状に伸ばし、さらにホットプレスで厚さ 1mm の板を成型した。成型した板を $30\times 60\text{mm}$ に裁断した試験片の電気抵抗値を測定し、比抵抗値を求め、実施例品および比較例品の導電性の評価を行った。結果を表8に示す。

【0058】

50

	ニッケルめっき 膜厚(μ)	比抵抗値 (Ω -cm)
実施例12	0.03	3.5×10^3
13	0.08	2.9×10
14	0.13	1.3
15	0.20	4.8×10^{-3}
16	0.29	2.1×10^{-3}
17	0.41	1.6×10^{-3}
18	0.60	1.5×10^{-3}
19	0.93	1.5×10^{-3}
比較例3	0.33	5.4×10

【0059】表8から明らかなように、比較例品は実施例品よりニッケルめっき被覆量が著しく多く、膜厚が大であるにも拘わらず、めっき表面が荒く粗であるため、効果的な導電性樹脂が得られない。他方、実施例品は何れも樹脂へ効果的に導電性を付与する。このことから、

本発明に係わるめっき粉末は、何れもめっき皮膜が基材表面に濃密で平滑でしかも強固に形成されており、優れた導電性フィラーとして適用できることが判った。

【0060】

【発明の効果】本発明に係わるアルミニウム系無電解めっき粉末は、従来のめっき粉末に比べて著しく均一で強固なめっき皮膜を有している。即ち、瘤状の粒子やめっきむらなどのない微細な金属粒子による濃密で実質的な連続皮膜として沈積被覆されている結合力の大きい無電解めっき粉末であり、このものは導電性フィラーを始め多様な用途への適用が期待できる。さらに、本発明に係わる製造方法によれば、酸又はアルカリに腐食され易いアルミニウム基材を、それらの薬剤を使用せずに触媒化処理できるので、特に表面積の大きいアルミニウム系粉末の処理に最適である。また、従来のようなコロイド状の触媒核と異なって基材表面に捕捉された金属キレートが還元されて触媒核を形成しているために、添加方式に基ずくめっき反応と相俟って、上記の如きめっき粉末を再現性よく工業的に有利に製造することができる。